Über die Bindung des Schwefelkohlenstoffs durch Aminosäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Otto Weidenhaupt

aus **Horst.**

ACAD. LIBR. BIBL.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1910.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und Hantzsch.

Leipzig, den 14. Juni 1910.

Der Procancellar.

Rohn.

Meiner lieben Mutter
und dem Andenken meines Vaters
in Dankbarkeit.

Nachstehende Arbeit wurde in der Chemischen Abteilung des Physiologischen Instituts der Universität Leipzig ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gesattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. M. Siegfried,

für die Anregung zu der Arbeit, sowie für die mir stets liebenswürdigst gewährte Belehrung und Unterstützung bei derselben, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546804_0064

Inhalt.

Seite

I. Teil. Einleitung 9
II. Teil. Experimenteller Teil 10
I. Abschnitt.
Versuche zur Darstellung von Salzen der Dithiokarbaminoreaktion 10
II. Abschnitt.
A. Versuche zur Darstellung des sauren Benzylesters von Dithiokarbaminosäure aus:
a) Monoaminosäuren 17
α) Einbasischen Aminosäuren 17
1. Glykokoll 17
2. Alanin 26
3. Phenylglykokoll 28
4. Phenylaminoessigsäure 32
5. Sarkosin 34
6. Hippursäure 36
7. Leucin 37
β) Zweibasischen Aminosäuren 39
8. Asparaginsäure 39
9. Glutaminsäure 40
γ) Dem Monamid der Aminobernsteinsäure 41
10. Asparagin 41
b) Den Hexonbasen 44
11. Arginin 44
12. Lysin 45
13. Histidin 46
14. Pepsin-fibrin-pepton 47
B. Zersetzung des glykokolldithiokarbonsauren Kaliums durch Salzsäure 49
III. Abschnitt.
Nachweis des Glykokolls in einem Gemenge von:
1. Glykokoll und Asparaginsäure 51
2. Glykokoll und Glutaminsäure 52
Ergebnisse der Untersuchung 53

I. Teil.

Einleitung.

Im Anschluß an die Karbaminoreaktion[1]) wurden von M. Siegfried Versuche angestellt, bei denen die Kohlensäure durch Schwefelkohlenstoff ersetzt wurde. Während dieser Zeit erschien eine Publikation von Andreasch,[2]) der Rhodaninsäuren mit Hilfe der Dithiokarbaminreaktion dargestellt hatte. Gleichzeitig trat Körner[3]) mit ähnlichen Versuchen an die Öffentlichkeit. Da nun M. Siegfried noch zu keinem endgültigen Resultat gekommen war, nach Vereinbarung mit den genannten Autoren aber ihm die Weiterbearbeitung der Reaktion überlassen blieb, so wurde mir die Aufgabe zu teil, weitere Untersuchungen anzustellen.

Da die Dithiokarbaminosäuren ebenso wie die Karbaminosäuren unbeständig sind, sollte versucht werden, Salze oder Ester der Dithiokarbaminosäuren darzustellen, und auf diese Weise geprüft werden, ob die Reaktion bei den Aminosäuren allgemein stattfindet, wie die Karbaminoreaktion. Sollte es gelingen, schwerlösliche, gut kristallisierende Verbindungen zu erhalten, so war weiter zu hoffen, daß mit Hilfe der Dithiokarbaminoreaktion ein neues Hilfsmittel geschaffen werden konnte, Aminosäuren als Derivate zu isolieren und nachzuweisen.

---

[1]) M. Siegfried, Ztschr. f. physiol. Chem. **44**, 85 (1904).

[2]) Andreasch, Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad. d. Wissensch. zu Wien, 117, IIb, S. 147 (1908); [Monatshefte für Chemie **24**, 499 (1903); **25**, 159 (1904); 26, 1191 (1905); 27, 1211, 1233 (1906).]

[3]) Körner, Berl. Ber. **41**, 1901 (1908).

II. Teil.

Experimenteller Teil.

I. Abschnitt.

Versuche zur Darstellung von Salzen der Dithiokarbaminoreaktion.

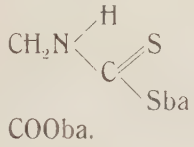
Für das Studium der Dithiokarbaminoreaktion war es besonders wünschenswert, Salze der Dithiokarbaminosäuren darzustellen. Da sich solche beim Eindringen von Schwefelkohlenstoff in den menschlichen Körper bilden können, hätte die Isolierung reiner Salze der Dithiokarbaminosäure physiologisches, bezw. pharmakologisches Interesse gehabt.

Die Versuche, welche M. Siegfried zur Isolierung solcher Salze aus wässrigen Lösungen angestellt hatte, hatten nicht zu reinen Produkten geführt. Deshalb wurde versucht solche Salze aus methylalkoholischen Lösungen zu gewinnen, um dann ihr Verhalten in wässrigen Lösungen studieren zu können. Allerdings mußte hier von vornherein mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß die Bildung xanthogensaurer Salze die Isolierung von Salzen der Dithiokarbaminosäure vereitelte.

1. Versuch.

3,75 g ($^1/_{20}$ Molgew.) feingepulvertes Glykokoll wurden in 68 ccm methylalkoholischer Lösung von Baryumoxyd, welches titr. 10,0 % BaO enthielt, gegeben. Nachdem das Glykokoll sich vollständig gelöst hatte, wurden 2,8 g = 3,1 ccm Schwefelkohlenstoff in kleinen Teilen unter fortwährendem Schütteln

zugesetzt. Nach einiger Zeit bildet sich ein weißes Salz, das abgesaugt und im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet wurde. Die Strukturformel des erwarteten Salzes würde folgende sein:



Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Die N-Bestimmung geschah nach Kjeldahl; Ba wurde durch Abrauchen mit H_2SO_4 im Platintiegel bis zum konstanten Gewicht als $BaSO_4$ bestimmt.

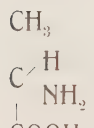
Das Ergebnis war folgendes:

1. 0,2887 g Subst.: 14,2 ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4
   0,2324 g Subst.: 10,5 ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4.
   $C_3H_3NO_2S_2Ba$: Ber. N 4,88 %; Gef. N 6,88 % 6,32 %.
2. 0,2420 g Subst.: 0,1882 g $BaSO_4$
   0,1729 g Subst.: 0,1347 g $BaSO_4$.
   $C_3H_3NO_2S_2Ba$: Ber. Ba 47,97 %; Gef. Ba 45,78 %; 45,85 %.

Da diese Analyse eine große Differenz in den berechneten und gefundenen Prozenten, sowohl an Stickstoff wie an Baryum ergab, wurde versucht, das Salz durch Umkristallisieren zu reinigen. Die in dieser Richtung angestellten Versuche führten jedoch zu keinem Resultate; es wurde schließlich ein Salz gewonnen, das überhaupt keinen Stickstoff enthielt.

2. Versuch.

In der Hoffnung, mit einer anderen Aminosäure bessere Resultate zu erhalten, wurde an Stelle des Glykokolls Alanin



genommen.

Die Gewichtsmengen waren:

4,45 g ($^1/_{20}$ Molgew.) Alanin,
68 ccm 10,0 % methylalkoholische Lösung von Baryumoxyd,
3,1 ccm Schwefelkohlenstoff.

Bei diesem Versuche wurde durch Schütteln mit CS_2 kein Salz abgeschieden. Deshalb wurde tropfenweise unter Eiskühlung Äther I zur klaren Lösung zugesetzt. Der Niederschlag, der sich bildete, wurde sofort abgesaugt, mit Äther gewaschen und bis zum konstanten Gewicht über Schwefelsäure getrocknet.

Die N- und Ba-Bestimmung ergab folgendes Resultat:

1. 0,2031 g Subst.: 7,2 ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4
   0,2543 g Subst.: 9,5 ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4
   $C_4H_5NO_2S_2Ba$: Ber. N 4,66 %; Gef. N 4,96 % 5,26 %
2. 0,1400 g Subst.: 0,1039 g $BaSO_4$
   0,2431 g Subst.: 0,1796 g $BaSO_4$
   $C_4H_5NO_2S_2Ba$: Ber. Ba 45,73 %; Gef. Ba 43,67 % 43,48 %.

Da also auch in diesem Produkt die berechneten Werte für Baryum und Stickstoff mit den gefundenen Ba und N nicht übereinstimmten, wurde wie früher versucht, das Salz durch Umkristallisieren reiner zu gewinnen, aber auch hier wurde schließlich ein stickstofffreies Salz erhalten.

Nun wurde, da diese Versuche ergebnislos waren, folgendermaßen vorgegangen:

3. Versuch.

Der Schwefelkohlenstoff wurde mit dem dreifachen Volumen Methylalkohol verdünnt und auf eine Lösung von

Glykokoll und Baryumoxyd in Methylalkohol einwirken gelassen.

Die Gewichtsmengen der einzelnen Komponenten waren:

3,75 g ($^1/_{20}$ Molgew.) Glykokoll,
68 ccm der oben verwendeten methylalkoholischen Lösung vom Baryumoxyd,
3,1 ccm Schwefelkohlenstoff, verdünnt mit dem dreifachen Volumen Methylalkohol.

Das ausgeschiedene Salz, das 7 g betrug, wurde, nachdem es abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet war, analysiert.

0,1538 g Subst.: 0,1190 g $BaSO_4$
0,2372 g Subst.: 0,1835 g $BaSO_4$
$C_3H_3NO_2S_2Ba$: Ber. Ba 47,97 %
Gef. Ba 45,53 % 45,53 %.

Da also auf diese Weise nicht zum Ziele zu kommen war, wurde folgendes versucht:

4. Versuch.

Um den Schwefelkohlenstoff möglichst langsam einwirken zu lassen, wurde unter einer Glasglocke ein kleines Becherglas, das die methylalkoholische Glykokollbaryumoxydlösung enthielt, aufgestellt. Daneben wurde ein kleines Kölbchen, in dem sich die berechnete Menge = 3,1 ccm Schwefelkohlenstoff befand, gebracht. Die Glasglocke wurde gut verschlossen, damit kein CS_2 entweichen konnte.

Nach einiger Zeit wurde eine Trübung beobachtet, die immer mehr zunahm und schließlich mit der Ausscheidung eines Niederschlages endete. Dieser wurde wie früher behandelt und analysiert.

0,2484 g Subst.: 0,1936 g $BaSO_4$
0,2034 g Subst.: 0,1568 g $BaSO_4$.

$C_3H_3NO_2S_2Ba$: Ber. Ba 47,97 %
Gef. Ba 45,80 %; 45,37 %.

Da, wie die Analyse zeigte, noch kein besseres Resultat erzielt worden war, wurde versucht, noch langsamer das Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs vor sich gehen zu lassen.

5. Versuch.

An Stelle des Kölbchens mit weitem Halse wurde ein solches mit enger Öffnung verwandt. Die Gewichtsmengen der einzelnen Komponenten blieben dieselben wie beim vorhergehenden Versuche.

Die Beobachtungen, die bei dieser Reaktion gemacht wurden, ergaben, daß die einzelnen Phasen der Trübung bedeutend langsamer vor sich gingen, und daß der Niederschlag erst nach 6—7 Stunden erfolgte.

Die Analyse dieses bis zum konstanten Gewicht über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab:

0,1790 g Subst.: 0,1410 g $BaSO_4$
0,1220 g Subst.: 0,0954 g $BaSO_4$.

$C_3H_3NO_2S_2Ba$: Ber. Ba 47,97 %
Gef. Ba 46,30 %; 46,00 %.

Da es nun möglich war, daß die Temperatur auch Einfluß haben konnte, wurde derselbe Versuch in der Kälte ausgeführt.

6. Versuch.

Die wohlverschlossene Glasglocke wurde in Eis + Wasser gestellt; die Reaktion ging so vor sich, wie sie im vorhergehenden Versuche beschrieben worden war. Der Niederschlag wurde abgesaugt und bis zum konstanten Gewicht im Exsikkator über H_2SO_4 getrocknet.

Die Analyse ergab jedoch, daß auch dieses Salz nicht rein war.

0,1454 g Subst.: 0,1144 g $BaSO_4$
0,2124 g Subst.: 0,1687 g $BaSO_4$.

$C_3H_3NO_2S_2Ba$: Ber. Ba 47,97 %
Gef. Ba 46,30 %; 46,75 %.

7. Versuch.

Schließlich wurde versucht, durch Anwendung einer unzureichenden Menge Schwefelkohlenstoffs zum Ziele zu gelangen. An Stelle der berechneten Mengen Schwefelkohlenstoff = 3,1 ccm wurden nur 0,8 ccm CS_2 angewandt. Im übrigen wurde der Versuch genau so ausgeführt, wie vorher.

Das Salz gab folgende Werte:

0,1023 g Subst.: 0,0832 g $BaSO_4$
0,1543 g Subst,: 0,1252 g $BaSO_4$.

$C_3H_3NO_2S_2Ba$: Ber. Ba 47,97 %
Gef. Ba 47,97 %; 47,75 %.

Da dieses Salz den gleichen Ba-Gehalt, als für die Formel berechnet war, besaß, wurde der Stickstoff bestimmt.

0,2630 g Subst.: 13,2 ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4
0,1234 g Subst.: 6,1 ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4.

$C_3H_3NO_2S_2Ba$: Ber. N 4,88 %
Gef. N 7,00 %; 6,89 %.

Während die Stickstoffbestimmung im ersten Versuche 6,88 % ergeben hatte, zeigte die letzte Analyse, daß 7,0 % resp. 6,89 % N in dem zuletzt erhaltenen Derivat war.

Die Resultate der mit Glykokoll angestellten Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	Ba		N	
	Gef. %	Ber. für $C_3H_3NO_2S_2Ba$ %	Gef. %	Ber. für $C_3H_3NO_2S_2Ba$ %
1. Durch Schütteln von CS_2 mit der methylalkoh. Lösg. von Ba-Glykokoll	45,78 45,85	47,97	6,88 6,32	4,88
2. Durch Schütteln von verd. CS_2 mit der methylalkohol. Lösg. von Ba-Glykokoll	45,53 45,53	47,97		
3. Durch Verdunsten von CS_2	45,80 45,37	47,97		
4. Durch verzögertes Verdunst. von CS_2 in der Wärme	46,30 46,00	47,97		
5. Durch verzögertes Verdunst. von CS_2 in der Kälte	46,30 46,75	47,97		
6. Durch verzögertes Verdunst. von weniger CS_2 als berechnet	47,97 47,75	47,97	7,00 6,89	4,88

Nach den Ergebnissen der früher von M. Siegfried angestellten und den hier mitgeteilten Versuchen wurde davon Abstand genommen, weitere Versuche zur Isolierung reiner Salze zu machen.

II. Abschnitt.

A. Versuche zur Darstellung des sauren Benzylesters von Dithiokarbaminosäuren.

Konnte man also durch Darstellung von Salzen mit der Dithiokarbaminoreaktion kein positives Resultat erhalten, so war es doch möglich, durch die Darstellung eines Esters der Dithiokarbaminosäuren zum Ziele zu kommen. Es kam

darauf an, saure Ester darzustellen, welche ganz oder fast unlöslich in kaltem Wasser sind und dabei gut kristallisieren. Der saure Äthylester, den Körner beschrieben hat, eignet sich wegen zu großer Löslichkeit in Wasser nicht dazu.

Hingegen wurde als sehr geeignetes Mittel, aus der Lösung der Kaliumsalze der Dithiokarbaminosäure schwer lösliche Ester zu gewinnen, das Benzylchlorid ausfindig gemacht.

Bei den folgenden Versuchen wurde sowohl der Schwefelkohlenstoff als auch das Benzylchlorid aus Büretten in das Reaktionsgefäß eingelassen. Der $^1/_{10}$ molekularen Menge Glykokoll entspricht die $^1/_{10}$ molekulare Menge Schwefelkohlenstoff = 7,6 g. Es wurden 6 ccm angenommen, die im geschlossenen Wägegläschen 7,8 g wogen. Der kleine Überschuß wurde wegen der leichten Flüssigkeit des Schwefelkohlenstoffs gewählt.

Ebenso wurden 11,4 ccm Benzylchlorid = ausgewogen 12,8 g anstatt der berechneten 12,6 g genommen.

a) Monoaminosäuren.

α. Einbasische Aminosäuren.

1. Glykokolldithiokarbonsäuremonobenzylester.

7,5 g ($^1/_{10}$ Molgew.) feingepulvertes Glykokoll wurden in ein Pulverglas gegeben, in dem 14 ccm wässerige Lösung

Anm. Die Ausführung der einzelnen Versuche war mit vielen Schwierigkeiten verknüpft. Die bei der Reaktion auftretenden Gerüche waren so furchtbar und penetrant, daß es trotz guter Abzüge nicht möglich war, im Laboratorium selbst weiter zu arbeiten. Herr Professor Siegfried hatte deshalb einen besonderen Raum mit elektrischer Leitung, Gas, Wasser etc. versehen lassen, in dem bei den Versuchen nur so lange verweilt wurde, wie es unbedingt nötig war. Trotzdem traten einige Male ziemlich heftige, gesundheitliche Störungen ein, die ein mehr oder weniger langes Pausieren bedingten.

von Kaliumhydrooxyd, das titr. 78,6 % KOH enthielt, waren. Nachdem sich das Glykokoll vollständig gelöst hatte, wurde 6,3 ccm Schwefelkohlenstoff zugesetzt und diese Lösung auf einer Schüttelmaschine so lange geschüttelt, bis der Schwefelkohlenstoff völlig von der Glykokoll-Kaliumhydrooxydlösung aufgenommen worden war, was ungefähr 2—3 Stunden in Anspruch nahm. Äußerlich war diese Reaktion daran kenntlich, daß die Flüssigkeit, die zuerst farblos war, sich rötete, um schließlich dunkelrot zu werden. Nun wurden, um eine Veresterung herbeizuführen, 11,4 ccm Benzylchlorid zugesetzt und wiederum 2—3 Stunden geschüttelt. Die rote Farbe der Lösung wurde nach und nach immer heller, bis sie schließlich hellgelb wurde. Das Pulverglas wurde nun von der Schüttelmaschine genommen und Äther I zugegeben, um überschüssiges Benzylchlorid und eventuelle Verunreinigungen aufzunehmen. Nachdem gut mit Äther ausgeschüttelt war, wurde im Scheidetrichter von der ätherischen die alkalische Lösung getrennt. In diese in Eiswasser gekühlte Lösung wurde tropfenweise Salzsäure zufließen gelassen, bis Kongopapier gebläut wurde. Es bildete sich bald ein übelriechendes, gelbes, amorphes Produkt, das abgesaugt wurde. Da diese Verbindung noch stark verunreinigt war, wurde versucht, durch Umkristallisieren ein reineres Derivat zu erhalten. Dies gelang durch Kochen mit H_2O. Allerdings löste sich die Substanz sehr schwer und nur in großer Menge kochenden Wassers. Beim Erkalten der durch einen Heißwassertrichter filtrierten Lösung schieden sich sehr schöne, silberglänzende Blättchen ab. Läßt man das Erkalten ganz langsam vor sich gehen, so kristallisiert die Substanz in zentimeterlangen, breiten, silberglänzenden Nadeln aus. Diese wurden abgesaugt und über H_2SO_4 bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Die Ausbeute betrug

12 g. Berechnet waren 24 g, mithin waren also 50 % der Theorie erhalten worden.

Die Substanz wurde oft aus heißem Wasser umkristallisiert, bis der Fp. konstant als 165° gefunden wurde.

Analysen:

Der C und H wurde durch Verbrennen im mit Kupferoxyd, reduziertem Kupfer und Bleichromat gefüllten Rohre bestimmt.

Die Bestimmung des S geschah nach Carius, die des N nach Kjeldahl. Die Substanz war über Schwefelsäure im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

1. 0,2343 g Subst. : 0,4279 g CO_2
   0,2170 g Subst. : 0,3982 g CO_2

2. 0,2343 g Subst. : 0,0958 g H_2O
   0,2170 g Subst. : 0,0840 g H_2O

$C_{10}H_{11}NO_2S_2$: Ber. C 49,79 %; Gef. 49,80 % 49,76 %
H 4,56 %; 4,54 % 4,30 %

3. 0,2571 g Subst. : 0,4966 g $BaSO_4$
   0,4166 g Subst. : 0,7953 g $BaSO_4$

4. 0,2679 g Subst.: 11,1 ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4
   0,3237 g Subst.: 13,3 ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4

$C_{10}H_{11}NO_2S_2$: Ber. S 26,55 %; Gef. S 26,52 % 26,21 %
N 5,80 %; N 5,80 % 5,75 %.

Diese Analysen zeigen, daß in der Substanz der erwartete saure Benzylester der Glykokolldithiokarbonsäure vorlag. Es hatten also folgende Reaktionen stattgefunden:

I. $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$ —— $NH_2 + CS_2 + 2\ KOH$

$= \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ COOK \end{matrix}$ —— $N\begin{matrix} H \\ \diagup \\ \diagdown \end{matrix}CSSK + 2\ H_2O$

II. $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ COOK \end{matrix}$ —— $N\begin{matrix} H \\ \diagup \\ \diagdown \end{matrix}CSSK + C_6H_5CH_2Cl$

$= \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ COOK \end{matrix}$ —— $N\begin{matrix} H \\ \diagup \\ \diagdown \end{matrix}CSS—CH_2—C_6H_5 + KCl$

III. $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ COOK \end{matrix}$ $N\begin{matrix} H \\ \diagup \\ \diagdown \end{matrix}CSS—CH_2 - C_6H_5 + HCl$

$= \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$ —— $N\begin{matrix} H \\ \diagup \\ \diagdown \end{matrix}CSSCH_2 - C_6H_5 + KCl.$

Löslichkeit in Wasser.

Ehe daran gegangen werden konnte, die Löslichkeit durch Titrieren zu bestimmen, mußte geprüft werden, ob die Substanz auch genau titrierbar war. Es war dies von vornherein wahrscheinlich, weil die Baryumsalze (siehe weiter unten) des Esters neutral reagieren.

0,2 g des Glykokollderivates wurden in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst und nach Zusatz von Alizarin mit $\frac{n}{10}$ NH_3 titriert.

Das Resultat war:

0,2 g Subst. titr. mit $\frac{n}{10}$ NH_3: Ber. 8,3 ccm; Gef. 8,5 ccm
0,2 g Subst. titr. mit $\frac{n}{10}$ NH_3: Gef. 8,6 ccm.

Derselbe Versuch wurde auch bei dem auf Seite 26 beschriebenen Alaninderivat angewandt und ergab folgendes:

0,2 g Subst. titr. mit $\frac{n}{10}$ NH_3: Ber. 7,8 ccm; Gef. 7,9 ccm
0,2 g Subst. titr. mit $\frac{n}{10}$ NH_3: Gef. 7,8 ccm.

Da sich also die Substanz ziemlich genau titrieren ließ, wurden 0,5 g des Glykokollderivates mit 300 ccm Wasser 15 Minuten lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Darauf wurde in einen Maßkolben von 250 ccm abfiltriert und diese in ein Becherglas gegeben. Nach Zusatz von Alizarin wurde mit $\frac{n}{10}$ NH_3 titriert. Das auf dem Filter zurückgebliebene Derivat wurde wiederum mit 300 ccm H_2O aufgenommen und ebenfalls 15 Minuten geschüttelt. Nachdem auch hier wieder 250 ccm abfiltriert waren, Alizarin zugesetzt war, wurde mit $\frac{n}{10}$ NH_3 titriert.

Das Resultat war:

I. 250 ccm H_2O; 1,0 ccm $\frac{n}{10}$ NH_3
II. 250 ccm H_2O; 1,0 ccm $\frac{n}{10}$ NH_3.

In 100 ccm sind also enthalten 0,0096 g. Diese Substanz war also fast unlöslich in kaltem H_2O.

In	In der Wärme	In der Kälte
Wasser	leichter löslich	fast unlöslich
Alkohol	löslich	löslich
Äther	löslich	löslich
Aceton	löslich	löslich
Chloroform	löslich	unlöslich
Ligroin	schwer löslich	unlöslich

Baryumsalz.

5 g des Glykokollderivates wurden in 60 ccm Wasser gegeben und so lange tropfenweise Ammoniak zugesetzt, bis sich dasselbe gelöst hatte. Hierauf wurde zur klaren Flüssigkeit Baryumchlorid zugefügt, wodurch ein Nieder-

schlag entstand, der abgesaugt und dann einige Male aus heißem Wasser umkristallisiert wurde.

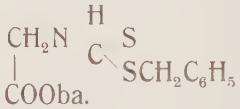
Die Kristalle waren lange farblose Nadeln.

Analyse.

0,1466 g Subst.: 0,0566 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{10}NO_2S_2ba$: Ber. Ba 22,25 %;
Gef. Ba 22,72 %.

Das Salz, das auf Lackmus neutral reagiert, war also das Baryumsalz des Glykokolldithiokarbonsäuremonobenzylesters, das folgende Strukturformel besitzt:



Das Baryumsalz war in heißem Wasser löslich, in kaltem Wasser in Spuren löslich.

Versuche die Nickel-, Kobalt-, Kupfer-, Silbersalze darzustellen, mißlangen, da sich nur die Schwefelverbindungen der Metalle bildeten.

Versuche zur Erhöhung der Ausbeute.

Da die Ausbeute des Glykokollderivates 50 % der Theorie betrug, so war als nächste Aufgabe gestellt, zu versuchen, ob nicht noch bessere Ausbeuten zu erzielen waren. Zu diesem Zwecke wurden zuerst die Anzahl ccm KOH verändert und zwar so, daß mit 10 ccm Kaliumhydroxyd angefangen wurde und dann 12, 13, 13½, 14, 14½, 15, 16, 18, 20 ccm angewandt wurden. Die Mengenverhältnisse des Glykokolls, Schwefelkohlenstoffs, Benzylchlorids blieben so, wie sie berechnet waren.

Die Resultate dieser Versuche, in einer Tabelle zusammengestellt, waren folgende:

	Kaliumhydroxydlösung 78,6%	Schwefelkohlenstoff	Glykokoll	Benzylchlorid	Ausbeute	% der Theorie
a	10 ccm	6,3 ccm	7,5 g	11,4 ccm	2 g	8,3%
b	12 ccm	6,3 ccm	7,5 g	11,4 ccm	4 g	16,6%
c	13 ccm	6,3 ccm	7,5 g	11,4 ccm	10 g	41,6%
d	13,5 ccm	6,3 ccm	7,5 g	11,4 ccm	11 g	47,6%
	Berechnete Menge					
e	**14 ccm**	**6,3 ccm**	**7,5 g**	**11,4 ccm**	**12 g**	**50,0%**
f	14,5 ccm	6,3 ccm	7,5 g	11,4 ccm	11 g	47,6%
g	15 ccm	6,3 ccm	7,5 g	11,4 ccm	10 g	41,6%
h	16 ccm	6,3 ccm	7,5 g	11,4 ccm	8 g	33,3%
i	18 ccm	6,3 ccm	7,5 g	11,4 ccm	Keine Ausbeute	0%
k	20 ccm	6,3 ccm	7,5 g	11,4 ccm	Keine Ausbeute	0%

Die Ausbeute war also um so besser, je näher die angewandten ccm KOH den berechneten Mengen kamen und schon bei 14,5 ccm trat eine Verringerung der Ausbeute um 1 g ein. Bei 18 ccm KOH schied sich überhaupt kein Ester mehr aus.

Da also bewiesen war, daß nur bei der berechneten Menge das Resultat 12 g zu erzielen war, wurde versucht, durch Ändern der Gewichtsmengen von Schwefelkohlenstoff zum Ziele zu kommen. Die Mengenverhältnisse der anderen Komponenten blieben die berechneten.

Das Ergebnis war:

	Kaliumhydroxydlösung 78,6%	Schwefelkohlenstoff	Glykokoll	Benzylchlorid	Ausbeute	% der Theorie
a	14 ccm	3 ccm	7,5 g	11,4 ccm	5 g	20,8%
b	14 ccm	8 ccm	7,5 g	11,4 ccm	12 g	50,0%

Diese Versuche zeigen, daß bei Anwendung von weniger Schwefelkohlenstoff als berechnet, die Ausbeute abnahm, daß aber bei Gebrauch von mehr CS_2 als die berechnete Menge war, die Ausbeute dieselbe blieb, als wenn die berechnete Menge angewandt worden wäre.

Schließlich wurden folgende Versuche mit mehr und mit weniger der berechneten Menge (11,4 ccm) Benzylchlorid angestellt.

	Kaliumhydroxydlösung 78,6%	Schwefelkohlenstoff	Glykokoll	Benzylchlorid	Ausbeute	% der Theorie
a	14 ccm	6,3 ccm	7,5 g	5 ccm	6 g	25%
b	14 ccm	6,3 ccm	7,5 g	20 ccm	12 g	50%

Diese Versuche ergaben, daß, wenn weniger ccm Benzylchlorid angewandt, wie berechnet wurden, die Ausbeute geringer war, bei mehr ccm, als berechnet, sie dieselbe blieb, als wenn die berechnete Anzahl Benzylchorid angewandt worden wäre.

Nach diesen Erfahrungen war zu schließen, daß Nebenprodukte entstanden.

Schon der überaus starke, widerwärtige Geruch, der sich nach der Benzylierung einstellte, ließ vermuten, daß sich Merkaptane bildeten.

Um eine derartige Bildung von Nebenprodukten zu verhüten, wurde die Benzylierung in der Kälte vorgenommen. Der erste Teil des Versuches wurde genau so ausgeführt wie früher.

7,5 g Glykokoll, 14 ccm 78,6% KOH und 6,3 ccm CS_2.

Nachdem der Schwefelkohlenstoff aufgenommen worden war, wurde die Lösung in einem Becherglas unter Eiskühlung und allmählichem Zutropfenlassen des Benzylchlorids (11,4 ccm) mit einem Schnellrührer gerührt. Das

Becherglas muß gut verschlossen werden, damit kein Herausspritzen der Lösung möglich ist. Nachdem 2 Stunden gerührt worden war, wurde unterbrochen, wie früher, die Lösung mit Äther ausgeschüttelt und mit Salzsäure versetzt. Die Menge des Esters, die nach dem Umkristallisieren erhalten war, betrug aber auch nur 12 g = 50 % der Theorie.

Da also auch dieses Ergebnis nicht befriedigend war, so wurde versucht, dadurch, daß KOH in kleinen Teilen zugesetzt wurde, eine quantitative Ausbeute zu bekommen.

Die Ausführung dieses Versuches war folgende: 7,5 g Glykokoll wurden in 10 ccm 78,6 %igem KOH gegeben und, nachdem es sich gelöst hatte, mit 6,3 ccm Schwefelkohlenstoff geschüttelt. Im Verlauf zweier Stunden wurden zweimal 2 ccm Kaliumhydroxydlösung zugesetzt, sodaß also schließlich die berechnete Menge KOH 14 ccm angewandt worden war. Die Benzylierung und die weitere Behandlung des Esters erfolgte wie früher.

Die Ausbeute betrug jedoch nur 6,3 g, also nur fast die Hälfte, als wenn 14 ccm sogleich zugesetzt worden wären.

Schließlich wurde, um womöglich bessere Ausbeuten zu erzielen, die Kalilauge durch Natronlauge ersetzt, da bei manchen organischen Synthesen die Kaliumionen ganz anders als die Natriumionen wirken.

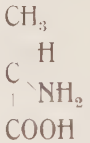
Die Mengenverhältnisse waren:

7,5 g Glykokoll, 20 ccm Natriumhydroxydlösung, die titr. 40,0 % NaOH enthielt, 6,3 ccm Schwefelkohlenstoff und 11,4 g Benzylchlorid.

Die Ausbeute betrug 4,4 g, mithin bedeutend weniger als die Versuche mit KOH-Lösung ergeben hatten.

Nach allen diesen negativen Ergebnissen wurde von weiteren Versuchen Abstand genommen und sich mit der Ausbeute von 50 % der Theorie begnügt.

Nachdem also eine Methode gefunden war, Ester der Glykokolldithiokarbonsäureverbindung herzustellen, wurde im folgenden die Methode auf andere Aminosäuren angewandt. Als nächste Aminosäure wurde die α-Aminopropionsäure, Alanin



verwendet.

2. Alanindithiokarbonsäuremonobenzylester.

8,8 g ($^1/_{10}$ Molgew.) Alanin wurden in 17,6 ccm (entsprechen 14 ccm 78,6 % KOH) Kaliumhydroxyd gegeben, das titr. 63,1 % KOH enthielt.

Das Zusetzen von Schwefelkohlenstoff, Benzylieren, die weitere Ausführung geschah genau so wie beim Glykokollversuch angeführt worden war. Die einzelnen Phasen der Reaktion traten genau so ein, wie die Methode es verlangte. Nach dem Ausäthern der Lösung und Versetzen mit Salzsäure fiel das gelbe, amorphe Produkt aus, das abgesaugt und mit kaltem Wasser nachgewaschen wurde. Das Umkristallisieren geschah wie beim Glykokollderivat aus heißem Wasser; die erhaltenen Kristalle waren schmale, kurze, silberglänzende, weiße Nadeln.

Die Ausbeute betrug auch hier wieder ca. 50 % der Theorie = 12,7 g. Der Schmelzpunkt lag bei 136°. Die Analyse des Derivates ergab folgendes Resultat:

0,0855 g Subst.: 0,1622 g CO_2 0,0439 g H_2O
0,1012 g Subst.: 0,1896 g CO_2 0,0487 g H_2O

$C_{11}H_{13}NO_2S_2$: Ber.	C 51,76 %		H 5,09 %	
Gef.	C 51,74 %	51,19 %	H 5,06 %	5,34 %.

0,2117 g Subst.: 0,3882 g $BaSO_4$
0,2143 g Subst.: 0,3894 g $BaSO_4$

Ber. S 25,09 %
Gef. 25,17 % 25,52 %.

0,1717 g Subst.: 6,7 ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4
0,2277 g Subst.: 9,1 ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4

$C_{11}H_{13}NO_2S_2$: Ber. N 5,49 %
Gef. 5,46 % 5,59 %.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Alaninderivates waren:

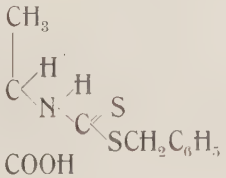
In	In der Kälte	In der Wärme
Wasser	fast unlöslich	leichter löslich
Alkohol	löslich	löslich
Äther	löslich	löslich
Aceton	löslich	löslich
Chloroform	löslich	löslich
Ligroin	unlöslich	sehr schwer löslich

Die Löslichkeit in kaltem H_2O wurde, wie beim Glykokollversuch angegeben (Seite 21) bestimmt.

I. 250 ccm H_2O 1,0 cm $\frac{n}{10}$ NH_3.
II. 250 ccm H_2O 1,0 ccm $\frac{n}{10}$ NH_3.

Es sind also in 100 ccm H_2O 0,0102 g enthalten.

Die Strukturformel des erhaltenen Esters würde folgende sein:



Baryumsalz.

Das Baryumsalz, das auf dieselbe Weise dargestellt worden war, wie beim Glykokollderivat angegeben, und das zunächst amorph ausgefallen war, wurde, nachdem es mehrere Male aus heißem Wasser auskristallisiert war, auf Ba analysiert.

Das Resultat war:

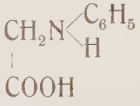
0,2106 g Subst.: 0,0769 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{12}NO_2S_2ba$: Ber. Ba 21,28% Gef. 21,44%.

Das Baryumsalz war in heißem Wasser löslich, in kaltem Wasser in Spuren löslich.

3. Phenylglykokolldithiokarbonsäuremonobenzylester.

Als dritte Aminosäure wurde Phenylglykokoll



genommen.

3 g ($^1/_{50}$ Molgew.) Phenylglykokoll wurden in 3,6 ccm 63,1% Kaliumhydroxydlösung gegeben. Da die 3,6 ccm KOH jedoch von den 3 g Phenylglykokoll vollständig aufgesaugt wurden, unter allen Umständen aber eine Lösung hergestellt werden muß, so wurden noch 3 ccm Wasser zugegeben. Nachdem das Phenylglykokoll in Lösung gegangen war, wurde 1,2 ccm Schwefelkohlenstoff zugesetzt und, wie früher beschrieben, geschüttellt. Auch die Benzylierung wurde ebenso, wie bei den vorhergehenden Versuchen ausgeführt; hierbei wurde das Reaktionsgemisch zu einer dicken, schleimigen, fadenziehenden Masse.

Nachdem diese nun mit Äther unter Zusetzen von etwas Wasser geschüttelt war, trat eine Lösung ein. Nach Zusatz von Salzsäure fiel eine rotbraune Schmiere, die

sich an dem Boden und an den Wandungen des Gefäßes festsetzte, aus.

Nachdem von der Schmiere die Flüssigkeit abgegossen worden war, wurde versucht, auf irgend eine Weise die Substanz in Lösung zu bringen. Alkohol, Äther, Aceton, Natronlauge lösten die ölige Masse. Deshalb wurde die Schmiere mit Alkohol aufgenommen und versucht, durch Zusetzen von Wasser, in dem sie vollständig unlöslich war, Kristalle zu erhalten. Wohl trat eine milchige Trübung ein, aus der sich jedoch keine Kristalle abschieden. Längeres Stehenlassen hatte nur zur Folge, daß sich das Öl wiederum ausschied.

Das konnte nun 1. daran liegen, daß die Benzylierung doch nicht so vor sich gegangen war, wie sie gehen sollte, und daß 2. starke Verunreinigungen die Kristallisation verhinderten.

Deshalb wurde, nachdem wiederum 3 g Phenylglykokoll in 3,6 ccm KOH gelöst und 1,2 ccm CS_2 zugegeben war, vor dem Benzylieren, die Lösung um das doppelte Volumen mit Wasser verdünnt. Auch jetzt entstand nach Beendigung der Benzylierung die weiße, gallertartige Masse.

Da es sich nun darum handelte, diese möglichst von Verunreinigungen zu befreien, wurde sie mit wenig Wasser aufgenommen und so lange mit Äther ausgeschüttelt, bis eine Probe auf dem Uhrglas verdampft, keinen Rückstand mehr zeigte.

Nun wurde von der ätherischen die alkalische Lösung getrennt und diese letztere, nicht wie früher, mit konzentrierter Salzsäure versetzt, sondern in stark verdünnte Salzsäure gegossen. Nach einiger Zeit trat eine Abscheidung eines Öles ein, das bald erstarrte. Die kristallinische Ausscheidung wurde abgesaugt und in Äthylalkohol gelöst. Da die Substanz in Wasser fast unlöslich war, wurde aus

einer Bürette tropfenweise H_2O zu der klaren alkoholischen Lösung zufließen gelassen. Nachdem der Umschlag zur Trübung eben eingetreten war, wurde stehen gelassen.

Nach einiger Zeit schieden sich feine, weiße Nadeln ab, die abgesaugt und über H_2SO_4 im Exsikkator bis zum konstanten Gewicht getrocknet wurden.

Die Mutterlauge wurde wiederum bis zur Trübung mit H_2O versetzt und die auskristallisierten Nadeln abgesaugt.

Dieses Verfahren wurde so lange fortgesetzt, bis keine Abscheidung von Kristallen mehr erfolgte.

Ausbeute: 3,5 g.

Der Schmelzpunkt wurde bei 165° gefunden.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1310 g Subst.: 5,9 ccm H_2SO_4
0,1510 g Subst.: 6,7 ccm H_2SO_4

$C_{16}H_{15}NO_2S_2$: Ber. N 4,41%
Gef. N 6,30% 6,21%.

Diese Analyse zeigte also, daß der Ester noch nicht rein war.

Deshalb wurde derselbe wieder in Alkohol gelöst und durch H_2O umgefällt. Nachdem abgesaugt und über H_2SO_4 bis zum konstanten Gewicht getrocknet war, lag der Schmelzpunkt bei 171°.

Nach nochmaligem Umkristallisieren wurde der Schmelzpunkt wieder bei 171° gefunden.

Analyse:

0,0932 g Subst.: 0,2069 g CO_2, 0,0400 g H_2O
0,0876 g Subst.: 0,1943 g CO_2, 0,0346 g H_2O

$C_{16}H_{15}NO_2S_2$: Ber. C 60,56% H 4,73%
Gef. C 60,53% 60,49%, H 4,76% 4,38%

0,1692 g Subst.: 0,2488 g $BaSO_4$
0,1834 g Subst.: 0,2716 g $BaSO_4$
0,1729 g Subst.: 5,5 ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4

$C_{16}H_{15}NO_2S_2$: Ber. S 20,18% N 4,41%
Gef. S 20,19% 20,33%, N 4,45%.

Die Zahlen entsprechen also den für einen Phenylglykokolldithiokarbonsäuremonobenzylester berechneten.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Esters sind:

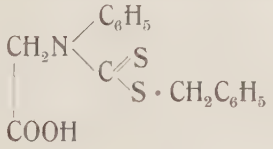
In	In der Kälte	In der Wärme
Wasser	fast unlöslich	fast unlöslich
Alkohol	löslich	löslich
Äther	löslich	löslich
Aceton	löslich	löslich
Chloroform	löslich	löslich
Ligroïn	unlöslich	unlöslich

Die Löslichkeit in kaltem H_2O wurde, wie auf Seite 20 angegeben, bestimmt.

250 ccm H_2O: 0,3 ccm $\frac{n}{10}$ NH_3
250 ccm H_2O: 0,3 ccm $\frac{n}{10}$ NH_3.

Demnach waren 0,0038 g in 100 ccm enthalten.

Die Strukturformel des Phenylglykokollderivates würde sein:



Baryumsalz.

Das Baryumsalz dieses Esters, ebenso wie die früher dargestellten, kristallisierte in feinen, farblosen, langen Nadeln aus.

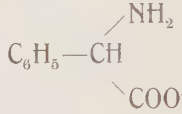
Die Analyse des mehrere Male aus heißem Wasser umkristallisierten Salzes ergab folgende Werte:

0,1132 g Subst.: 0,0342 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{14}NO_2S_2ba$: Ber. Ba 1785 %
Gef. Ba 17,78.

4. Phenylaminoessigsäuredithiokarbonsäuremonobenzylester.

Phenylaminoessigsäure.



Die Gewichtsmengen waren:

15,1 g ($^1/_{10}$ Molgew.) Phenylaminoessigsäure,
17,6 ccm 63,1 % Kaliumhydroxydlösung,
6 ccm Schwefelkohlenstoff,
11,4 ccm Benzylchlorid.

Die Ausführung des Versuches geschah wie vorher angegeben, nur wurde, um ein Festwerden der Flüssigkeit zu verhindern, vor der Benzylierung die Lösung mit 30 ccm Wasser verdünnt.

Nachdem genügend geschüttelt war, wurde wie früher mit Äther I extrahiert.

Während früher nach Zusatz von Salzsäure der Ester immer amorph ausgefallen war, kristallisierte das Phenylaminoessigsäurederivat in gelben Nadeln aus. Nachdem diese abgesaugt waren, wurden sie in Äthylalkohol wieder gelöst und durch Zusatz von kaltem Wasser ausgefällt. Nachdem abgesaugt und im Exsikkator über H_2SO_4 getrocknet war, wurde bis zum konstanten Schmelzpunkt umkristallisiert.

Beim Phenylglykokollderivat hatte er 171° ergeben, beim isomeren Phenylaminoessigsäurederivat jedoch nur 88°.

Die Kristalle bestanden aus kleinen, weißen Nadeln.

Ausbeute: 6,7 g.

0,1017 g Subst.: 0,2255 g CO_2 0,0435 g H_2O
0,1428 g Subst.: 0,3177 g CO_2 0,0591 g H_2O.

$C_{16}H_{15}NO_2S_2$: Ber. C 60,56 % H 4,73 %
Gef. C 60,47 % 60,67 % H 4,76 % 4,59 %.

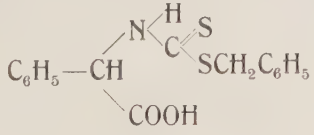
0,1419 g Subst. 0,2083 g $BaSO_4$
0,1523 g Subst. 0,2228 g $BaSO_4$.
0,1570 g Subst.: 4,9 ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4
0,1234 g Subst.: 3,8 ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4.

$C_{16}H_{15}NO_2S_2$: Ber. S 20,18 % N 4,41 %
Gef. S 20,15 % 20,0 % N 4,36 % 4,31 %.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Esters sind:

In	In der Kälte	In der Wärme
Wasser	fast unlöslich	löslich
Alkohol	löslich	löslich
Äther	löslich	löslich
Aceton	löslich	löslich
Chloroform	löslich	löslich
Ligroin	löslich	löslich

Die Strukturformel des Phenylaminoessigsäuredithiokarbonsäuremonobenzylesters ist:



Baryumsalz.

Die Kristalle des Baryumsalzes waren haarfeine, farblose Nadeln. Nachdem das Produkt mehrere Male aus heißem Wasser umkristallisiert worden war, ergab die Baryumbestimmung folgendes Resultat:

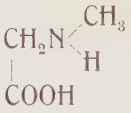
0,0506 g Subst.: 0,0155 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{14}NO_2S_2ba$: Ber. 17,85 %
Gef. 18,0 %.

Das Baryumsalz war in heißem Wasser löslich, in kaltem Wasser in Spuren löslich.

5. Sarkosindithiokarbonsäuremonobenzylester.

Sarkosin-Methylglykokoll.



Die Gewichtsmengen waren:

1,78 g ($^1/_{50}$ Molgew.) Sarkosin,
1,2 ccm Schwefelkohlenstoff,
3,6 ccm 63,1% Kaliumhydroxydlösung,
2,3 ccm Benzylchlorid.

Nach dem Zufügen von konzentrierter Salzsäure schied sich ein Öl ab, das nach kurzer Zeit erstarrte. Dieses wurde mit siedendem Wasser gelöst und die Flüssigkeit durch einen Wärmetrichter filtriert. Nach dem Erkalten schieden sich sehr schöne, weiße Nadeln ab, die abgesaugt und bis zum konstanten Gewicht im Exsikkator über H_2SO_4 getrocknet wurden.

Ausbeute: 2,5 g.

Der Schmelzpunkt ergab 125°, die Analyse folgendes Resultat.

0,0771 g Subst.: 0,1462 g CO_2 0,0355 g H_2O
0,0654 g Subst.: 0,1233 g CO_2 0,0331 g H_2O

$C_{11}H_{13}NO_2S_2$: Ber. C 51,76% H 5,09%
Gef. C 51,71% 51,42% H 5,11% 5,62%

0,1914 g Subst.: 7,6 ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4
0,2012 g Subst.: 8,3 ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4
0,0567 g Subst.: 0,1038 g $BaSO_4$
0,0421 g Subst.: 0,0792 g $BaSO_4$

$C_{11}H_{13}NO_2S_2$: Ber. N 5,49% S 25,09%
Gef. N 5,55% 5,77% S 25,13% 25,81%.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Sarkosinderivates sind:

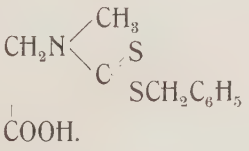
In	In der Kälte	In der Wärme
Wasser	fast unlöslich	löslich
Alkohol	löslich	löslich
Äther	löslich	löslich
Aceton	löslich	löslich
Chloroform	löslich	löslich
Ligroïn	unlöslich	unlöslich

Die Löslichkeit in kaltem H_2O wurde, wie auf Seite 20 angegeben, bestimmt.

250 ccm H_2O: 1,5 ccm $\frac{n}{10}$ NH_3
250 ccm H_2O: 1,5 ccm $\frac{n}{10}$ NH_3.

Es sind demnach in 100 ccm H_2O 0,0153 g enthalten.

Die Strukturformel des Sarkosindithiokarbonsäure-monobenzylesters ist:



Baryumsalz.

Das Baryumsalz kristallisierte in regelmäßigen, farblosen Rhomben aus, die öfters aus heißem Wasser umkristallisiert wurden.

Die Baryumbestimmung ergab:

0,2011 g Subst.: 0,0722 g $BaSO_4$

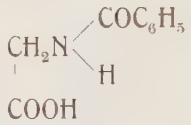
$C_{11}H_{12}NO_2S_2ba$: Ber. Ba 21,28%

Gef. Ba 21,13%.

Das Baryumsalz war in heißem Wasser löslich, in kaltem Wasser in Spuren löslich.

6. Hippursäure.

Bei Anwendung der Karbaminoreaktion auf Benzoyl-glykokoll-Hippursäure



war von M. Siegfried und C. Neumann[1]) festgestellt, daß Hippursäure nicht reagiert. Deshalb war es von Interesse zu untersuchen, ob die Dithiokarbaminoreaktion ebenfalls versagen würde.

Die Gewichtsmengen, die genommen wurden, waren:

17,9 g ($^1/_{10}$ Molgew.) Hippursäure,
17,6 ccm 63,1% Kaliumhydroxydlösung,
6 ccm Schwefelkohlenstoff,
11,4 ccm Benzylchlorid.

Nach Ausführung der Reaktion, Ausäthern und Ansäuern der Reaktionslösung mit Salzsäure, schieden sich schöne gelbliche Nadeln ab. Dieselben wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Schwefel qualitativ untersucht.

0,5 g der Substanz wurden mit Soda und Salpeter geglüht; die Schmelze wurde mit Wasser ausgezogen, die Lösung mit Salzsäure versetzt und Baryumchlorid zugegeben.

---

[1]) M. Siegfried und C. Neumann; Z. physiol. Chem. **54**, 433 (1906).

Ein weißer Niederschlag von Baryumsulfat zeigte die Anwesenheit von Schwefel.

Nun wurde der übrige Teil des Derivates aus heißem Wasser umkristallisiert. Die Substanz schied sich in farblosen Prismen aus. Diese wurden wiederum abgesaugt und bis zum konstanten Gewicht im Exsikkator über H_2SO_4 getrocknet. Der Schmelzpunkt betrug 188°.

Da sich derselbe nach mehrmaligem Umkristallisieren als konstant erwiesen hatte, der Schmelzpunkt der Hippursäure aber 187,5° beträgt, so war es wahrscheinlich, daß reine Hippursäure auskristallisiert war.

Die Analysen bestätigten die Vermutung.

0,1179 g Subst. : 0,2596 g CO_2 0,0567 g H_2O.
0,1987 g Subst. : 11,4 ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4
0,2604 g Subst.

Hippursäure: Ber. C 60,33 % H 5,0 % N 7,82 % S —
Gef. C 60,0 % H 5,34 % N 8,0 % S —

Die Hippursäure reagiert also nicht bei der Dithiokarbaminoreaktion.

7. Leucindithiokarbonsäuremonobenzylester.

Amidocapronsäure — Leucin. (Leucin-Kahlbaum.)

$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$.

Die Gewichtsmengen waren:

2,6 g ($^1/_{50}$ Molgew.) Leucin,
3,6 ccm 63,1 % Kaliumhydroxydlösung,
1,2 ccm Schwefelkohlenstoff,
2,3 ccm Benzylchlorid.

Nach Ausführung der vorbeschriebenen Methode fiel beim Zusammensetzen von konzentrierter Salzsäure zur alkalischen Lösung eine dicke, ölige, rotbraune Schmiere aus.

Nachdem die darüber stehende Flüssigkeit abgegossen war, wurde das Öl in Äthylalkohol gelöst. Nach Zusatz von Wasser trat eine milchige Trübung ein. Obwohl nun einige Tage stehen gelassen worden war, schieden sich doch keine Kristalle aus. Beim weiteren Zusatz von Wasser setzte sich das Öl an den Wandungen des Gefäßes wieder ab.

Bei einem folgenden Versuche wurde die stark ausgeätherte, alkalische Lösung in stark verdünnte Salzsäure gegossen. Der Erfolg war jedoch auch hier wieder, daß das braune Öl ausfiel.

Nun wurde versucht, dasselbe in heißem Wasser zu lösen, jedoch ohne Resultat. Alle Versuche, durch warmes und siedendes Wasser aus dem Öle Kristalle zu erhalten, gaben negatives Resultat.

Nachdem die verschiedensten Lösungsmittel, wie Äther, Aceton, Ligroin, Chloroform, Methylalkohol angewandt worden waren, ohne eine Kristallisation zu erzielen, wurde versucht, das Öl in verdünnter Kalilauge wieder zu lösen und eine ganz schwache Säure einwirken zu lassen. Die Lösung des Öles in stark verdünnter Kalilauge wurde mit Blutkohle geschüttelt und filtriert. In dieses Filtrat wurde so lange Kohlensäure eingeleitet, bis Lackmuspapier eben gerötet wurde. Nach einiger Zeit fiel auch hier wieder das Öl aus.

Auch der Versuch, dasselbe durch große Kälte zum Kristallisieren zu bringen, blieb erfolglos.

Nach allen diesen vergeblichen Versuchen und wiederholter Darstellung des öligen Derivates war zu der Annahme zu kommen, daß aus diesem Öle keine Kristalle zu gewinnen waren.

War also im vorhergehenden die Einwirkung der Dithiokarbaminobenzylestermethode auf einbasische Amino-

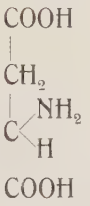
säure behandelt worden, so war nun im folgenden zu untersuchen, wie sich

β. die zweibasischen Aminosäuren

zu dieser Methode verhielten.

Als zweibasische Aminosäure wurde

8. die Aminobernsteinsäure = Asparaginsäure



angewandt.

Während bei den Versuchen mit einbasischen Aminosäuren nur zwei Äquivalente KOH nötig waren, mußten bei den zweibasischen Aminosäuren drei Äquivalente Kaliumhydroxyd genommen werden.

Im übrigen wurde der Versuch genau so ausgeführt, wie früher angegeben worden war.

Die Gewichtsmengen waren demnach:

2,7 g ($^1/_{50}$ Molgew.) Asparaginsäure,
5,4 ccm 63,1 % Kaliumhydroxydlösung,
1,2 ccm Schwefelkohlenstoff,
2,3 ccm Benzylchlorid.

Nachdem Salzsäure der alkalischen, ausgeätherten Lösung zugefügt war, stellte es sich heraus, daß sich weder amorphe Substanz noch Öl ausschied.

Im folgenden war nun zu untersuchen, woran es lag, daß die Dithiokarbaminomethode, auf die Asparaginsäure angewandt, kein Resultat ergeben hatte.

Da bei dem Versuche, Glykokolldithiokarbonsäuremonobenzylester darzustellen, bewiesen war, daß durch

Verändern der ccm Kalilauge große Unterschiede in der Ausbeute hervorgerufen worden waren, so wurde auch bei der Asparaginsäure dadurch ein Erfolg zu erzielen gesucht, daß

1. die ccm KOH variiert wurden, und
2. die Kalilauge durch Natronlauge ersetzt wurde.

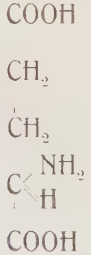
Da die Anwendung der berechneten Menge Kaliumhydroxyd kein Resultat ergeben hatte, wurde die doppelte Menge KOH = 10,8 ccm genommen. Der Versuch blieb jedoch erfolglos.

Auch der Gebrauch von dreifacher = 16,2 ccm, von vierfacher = 21,6 ccm Menge Kalilauge verlief ergebnislos.

Nun wurden 6 ccm einer 40,0 %igen NaOH-Lösung an Stelle der Kaliumhydroxydlösung gesetzt, jedoch ebenfalls vergebens.

Nachdem der Versuch, Ester der Asparaginsäuredithiokarbonsäure zu enthalten, viele Male wiederholt worden war, wurde, um zu sehen, wie andere zweibasische Aminosäuren sich verhielten, als nächste Aminosäure

9. Die Aminoglutarsäure = Glutaminsäure



genommen.

Die Gewichtsmengen waren:

2,94 g ($^1/_{50}$ Molgew.) Glutaminsäure,
5,4 ccm 63,1 % Kaliumhydroxydlösung,
1,2 ccm Schwefelkohlenstoff,
2,3 ccm Benzylchlorid.

Das Resultat des Versuches war, daß sich auch hier kein Produkt abschied.

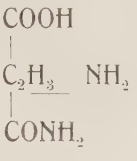
Da es zu verwundern war, daß die Dithiokarbaminomethode auf diese beiden zweibasischen Säuren nicht so einwirkte, wie auf die vorher angeführten einbasischen Aminosäuren, so wurde folgender Versuch unternommen.

An Stelle der Aminobernsteinsäure = Asparaginsäure wurde

γ) das Monamid der Aminobernsteinsäure,

das

10. Asparagin



verwandt.

Der Unterschied der Asparaginsäure vom Asparagin ist ja der, daß erstere zweibasisch, letzteres einbasisch ist und zwar deshalb, weil das OH in der zweiten Karboxylgruppe durch NH_2 ersetzt ist. Reagierte nun bei Verwendung von Asparagin die Dithiokarbaminomethode, bei Gebrauch von Asparaginsäure nicht, so konnte das Hindernis in der Zweibasigkeit der Asparaginsäure liegen.

Die angewandten Mengen des Asparaginversuches waren:

13,2 ($^1/_{10}$ Molgew.) Asparagin,
17,6 ccm 63,1 % Kaliumhydroxydlösung,
6,0 ccm Schwefelkohlenstoff,
11,4 ccm Benzylchlorid.

Nachdem die Methode nach Vorschrift angewandt worden war, schied sich nach Zusatz von Salzsäure zur alkalischen Lösung ein gelbes, amorphes Derivat aus. Dieses wurde abgesaugt und in möglichst wenig heißem Wasser wieder gelöst.

Nachdem die Flüssigkeit durch den Wärmetrichter filtriert war, schieden sich beim Erkalten silberglänzende kleine Blättchen ab. Diese wurden abgesaugt und im Exsikkator über H_2SO_4 getrocknet.

Ausbeute 4 g.

Der Schmelzpunkt, der sich nach mehrmaligem Umkristallisieren als konstant erwies, betrug 180°.

Die Analyse der über H_2SO_4 bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz gab folgende Werte:

0,1469 g Subst.: 0,2604 g CO_2 0,0612 g H_2O
0,1521 g Subst.: 0,0625 g H_2O.

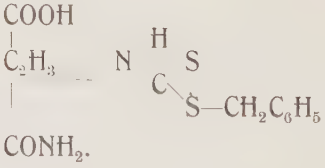
$C_{12}H_{14}N_2O_3S_2$: Ber. C 48,32 %; Gef. 48,34 %
H 4,69 % 4,62 % 4,56 %.

0,2019 g Subst. 13,5 ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4
0,1824 g Subst. 12,1 ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4.
0,1565 g Subst. 0,2472 g $BaHO_4$
0,1232 g Subst. 0,1911 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{14}N_2O_3S_2$: Ber. N 9,39 % Ber. S 21,47 %
Gef. N 9,36 % 9,28 %; Gef. S 21,68 % 21,29 %.

Aus diesen Analysen war also zu ersehen, daß das Asparaginderivat rein war. Zu gleicher Zeit war aber auch bewiesen, daß der Grund für das Nichtreagieren der Dithiokarbaminomethode auf Asparaginsäure und Glutaminsäure in der Zweibasigkeit dieser beiden Säuren zu suchen war.

Die Strukturformel des Asparagindithiokarbonsäuremonobenzylesters ist:



Die Löslichkeitsverhältnisse der Verbindung sind:

In	In der Kälte	In der Wärme
Wasser	fast unlöslich	löslich
Alkohol	löslich	löslich
Äther	unlöslich	sehr schwer löslich
Aceton	löslich	löslich
Chloroform	unlöslich	unlöslich
Ligroïn	unlöslich	unlöslich

Die Löslichkeit wurde, wie früher angegeben, bestimmt.

250 ccm H_2O: 1,5 ccm $\frac{n}{10}$ NH_3

250 ccm H_2O: 1,5 ccm $\frac{n}{10}$ NH_3.

Es sind also in 100 ccm H_2O 0,0178 g enthalten.

Baryumsalz.

Das Baryumsalz kristallisierte in feinen Nadeln aus, die einige Male aus wenig heißem Wasser umkristallisiert wurden. Die Baryumbestimmung ergab folgendes:

0,2045 g Subst.: 0,0655 g $BaSO_4$

$C_{12}H_{13}N_2O_3S_4ba$: Ber. Ba 18,78%;

Gef. Ba 18,85%.

Das Barymsalz war in heißem Wasser löslich, in kaltem Wasser in Spuren löslich.

Nachdem im vorhergehenden Aminosäuren verwandt wurden, wurde im folgenden untersucht, wie sich die Hexonbasen zu dieser Methode verhielten. Zu diesem Zwecke wurden Arginin, Lysin, und Histidin benutzt, die auf folgende Weise dargestellt worden waren: Zwei Liter Rinderblut wurden mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure zehn Stunden am Rückflußkühler gekocht. Darauf wurde die Flüssigkeit durch Glaswolle filtriert und das Filtrat mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt.

Zu dieser Lösung wurden zuerst 40%ige und dann 80%ige Phosphorwolframsäure gegeben, bis kein Niederschlag entstand. Nach Erwärmen der Mischung auf dem Wasserbade und Erkaltenlassen wurde das so umkristallisierte Phosphorwolframatgemenge abgesaugt und mit 5% Schwefelsäure + 5% Phosphorwolframsäure bis zur Chlorfreiheit gewaschen.

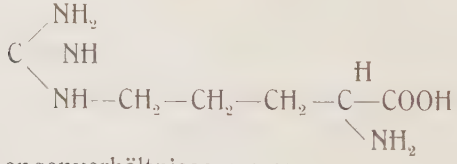
Darauf wurde dasselbe in Wasser von 40° gegeben und durch Zusatz von Ammoniak gelöst.

Die Phosphorwolframsäure wurde mit Baryumhydroxyd gefällt; der sich bildende Niederschlag abgesaugt und das Filtrat durch Ammoniumkarbonat vom geringen Barytüberschuß befreit und auf dem Wasserbade eingedampft. Die Trennung des Arginins vom Histidin erfolgte nach Kossel und Patten.[1])

Das Histidin wurde als Chlorhydrat isoliert und umkristallisiert, das Lysin als Pikrat abgeschieden, dieses umkristallisiert und in das Dichlorhydrat übergeführt. Das Argininmononitrat wurde über das ebenfalls umkristallisierte Argininsilbernitrat gewonnen.

b. Hexonbasen.

11. Guanidin — α-Amidovaleriansäure = Arginin.



Die Mengenverhältnisse waren:

1,7 g ($^1/_{100}$ Molgew.) Arginin,
2,7 ccm 63,1 % Kaliumhydroxydlösung (3 Äquivalente),
0,6 ccm Schwefelkohlenstoff,
1,2 ccm Benzylchlorid.

[1]) Kossel u. Patten; physiol. Chem. **38,** 39 (1902).

Nach der Ausführung des Versuches fiel beim Zusatz von Salzsäure zur ausgeätherten alkalischen Lösung eine braunrote Schmiere aus, die auch in vorliegendem Falle, wie schon beim Leucin-Versuch angegeben worden war, auf die verschiedenste Art und Weise behandelt wurde, um Kristalle zu gewinnen.

In Alkohol, Aceton, Eisessig löste sich die Schmiere wohl auf, durch Zusatz von Wasser entstand eine milchige Trübung, doch schieden sich, obwohl tagelang stehen gelassen worden war, keine Kristalle ab, sondern es fiel die Schmiere wieder aus.

Nachdem viele Male das Argininderivat dargestellt worden war und alle Versuche, Kristalle zu erhalten, resultatlos verlaufen waren, mußte das Vorhaben als ergebnislos betrachtet werden.

12. Diamidocapronsäure = Lysin.

$$\begin{array}{l} CH_2NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2NH_2 \\ | \\ COOH. \end{array}$$

Bei Anwendung der Karbaminoreaktion auf Lysin werden beide NH_2-Gruppen angegriffen.[1]) Deshalb wurden auch bei der Dithiokarbaminoreaktion die Gewichtsmengen dementsprechend genommen.

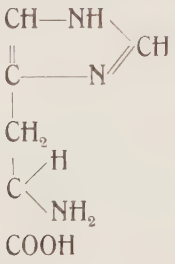
1,4 g ($^1/_{100}$ Molgew.) Lysin,
4,5 ccm 63,1 % Kaliumhydroxydlösung (5 Äquivalente),
1,2 ccm Schwefelkohlenstoff,
2,4 ccm Benzylchloryd.

Nach Beendigung der Reaktion wurde auch hier wieder durch HCl die dunkle Schmiere ausgeschieden, aus welcher auf keinerlei Weise Kristalle zu erhalten waren.

[1]) M. Siegfried und C. Neumann, Z. physiol. Chem. **54**, 430, 431 (1906).

Versuche, Calcium, Baryumsalze darzustellen, verliefen ebenfalls resultatlos.

13. Imidazolalanin = Histidin.



Die Mengenverhältnisse waren:

1,5 g ($^1/_{100}$ Molgew.) Histidin,
2,7 ccm 63,1 % Kaliumhydroxydlösung (3 Äquivalente),
0,6 ccm Schwefelkohlenstoff,
1,2 ccm Benzylchlorid.

Da sich das Histidin in der Kalilauge nicht löste, wurden einige Tropfen Wasser zugegeben, durch welche Lösung erfolgte. Nach Zusatz von Schwefelkohlenstoff trat die rote Farbe ein. Als jedoch das Benzylchlorid zugesetzt wurde, fiel das Histidin wieder aus. Mehrfach wiederholte Versuche führten zu demselben Resultat. Auch ein längeres Schütteln als vorgeschrieben, hatte keinen Erfolg.

Da es nun möglich sein konnte, daß ein Teil des Histidins in Reaktion getreten war, wurde von dem ausgeschiedenen Histidin abfiltriert und das Filtrat ausgeäthert und mit Salzsäure versetzt.

Es schied sich aber kein Derivat ab.

Wie also aus Vorhergehendem zu ersehen war, hatte die Dithiokarbaminomethode, auf Hexonbasen angewandt, zu keinem Resultate geführt.

Ebensowenig wie mit Hilfe der Dithiokarbaminoreaktion sich aus den Hexonbasen charakterisierbare Derivate gewinnen ließen, hatten nicht veröffentlichte Versuche M. Siegfrieds bei diesen Körper bei Anwendung der Orthonitrotoluolsulfochloridmethode[1]) zu greifbaren Derivaten geführt. Auch O. Riesser[2]) hat die gleichen Erfahrungen bei Arginin und der Naphtalinsulfomethode gemacht.

Schließlich wurde die Anwendbarkeit der Methode bei einem Pepton erprobt.

14. Pepsin-fibrin-pepton

$C_{21}H_{34}N_6O_9$,

das zu diesem Versuche von Herrn Professor Siegfried zur Verfügung gestellt wurde. Die Mengenverhältnisse waren folgende:

6 g Pepsin-fibrin-pepton,
5,4 ccm 63,1 % Kaliumhydroxydlösung,
1,8 ccm Schwefelkohlenstoff,
3,6 ccm Benzylchlorid.

Nachdem die Ausführung des Versuches nach der Methode erfolgt war, wurde die Schmiere, die sich auch hier nach Zusatz von Salzsäure zur alkalischen Lösung bildete, in wenig Ammoniak gelöst und diese Lösung mit Wasser stark verdünnt. Diese Lösung wurde in stark verdünnte, gekühlte Salzsäure unter schnellem Rühren tropfen gelassen.

Es entstand bald ein gelber, flockiger Niederschlag, der sofort abgesaugt und über Schwefelsäure im Exsikkator getrocknet wurde.

Ausbeute: 3,2 g.

---

[1]) M. Siegfried, physiol. Chem. **43**, 68 (1904).
[2]) O. Riesser, physiol. Chem. **49**, 220 (1905).

Nach mehrmaligem Umfällen der Substanz die aus kleinen, gelben Körnern bestand, erwies sich der Schmelzpunkt als konstant. Er betrug 142°.

Die Analyse des Derivates ergab folgendes Resultat:

0,0823 g Subst.: 0,1627 g CO_2; 0,0372 g H_2O
0,1578 g Subst.: 0,3123 g CO_2; 0,0782 g H_2O.
Gef. C 53,91% 53,97%; H 5,0% 5,50%.

0,2045 g Subst.: 11,9 ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4
0,1630 g Subst.: 0,2211 g $BaSO_4$.
Gef. N 8,14%; S 18,62%.

Diese Werte sind in Einklang zu bringen mit der Formel einer Verbindung, die aus dem Pepton durch Eintritt von 3 Molekülen Schwefelkohlenstoff entstanden ist:

$$C_{21}H_{31}O_9N_6 \cdot (CSSCH_2 \cdot C_6H_5)_3 = C_{45}H_{52}N_6O_9S_6,$$

für welche sich folgende Werte berechnen:

C — 53,35%
H — 5,13%
N — 8,30%
S 18,97%.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Peptonderivates sind:

In	In der Kälte	In der Wärme
Wasser	unlöslich	unlöslich
Alkohol	unlöslich	unlöslich
Äther	unlöslich	unlöslich
Aceton	unlöslich	unlöslich
Chloroform	unlöslich	unlöslich
Ligroïn	unlöslich	unlöslich
Alkalien	löslich	—

Baryumsalz.

Das Baryumsalz dieses Derivates, das auf dieselbe Weise wie früher hergestellt wurde, jedoch aus Mangel an Substanz nicht umgefällt wurde, war amorph.

Die Baryumbestimmung gab folgende Werte:

0,3766 g Subst.: 0,0445 g $BaSO_4$
0,1682 g Subst.: 0,0210 g $BaSO_4$.
$C_{45}H_{51}N_6O_9S_6ba$: Ber. Ba 7,29 %
Gef. Ba 6,89 % 7,40 %.

B. Zersetzung des glykokolldithiokarbonsauren Kaliums durch Salzsäure.

Es erübrigte zu prüfen, ob die Dithiokarbaminosäuren, wie nach dem Verhalten der Karbaminosäuren und der Dithiokarbaminosäure zu erwarten war, unter Abspaltung von Schwefelkohlenstoff nach folgender Gleichung zerfallen:

$$R—N\begin{matrix}H\\ \diagdown\\ \diagup\\ CSSH\end{matrix} = R—N=H_2 + CS_2.$$

Deshalb wurden folgende Versuche unter Benutzung der hier beschriebenen Apparatur angestellt.

An das obere Ende eines Liebigschen Kühlers wurde ein Fraktionierkolben, in den ein Scheidetrichter eingeführt war, angebracht. Das untere Ende des Kühlers mündete in ein mit großen Kugeln versehenes U-Rohr, das zur Aufnahme des CS_2 bestimmt und in Eiskühlung gebracht war. Dieses U-Rohr war mit zwei Waschflaschen, in denen sich ungefähr 10,0 % Natronlauge befand, verbunden. Die zweite Waschflasche war noch, um Luft durch den Apparat ziehen zu können, mit der Saugpumpe in Verbindung gebracht.

Um zu sehen, ob der Schwefelkohlenstoff auf die Kalilauge einwirkte, wenn keine Aminosäure zugegen war,

wurden 17,6 ccm 63,1 %ige Kalilauge mit 6 ccm Schwefelkohlenstoff 6 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Darauf wurde, da sie beim Stehenlassen CS_2 wieder abschied, derselbe im Scheidetrichter von der alkalischen Lösung getrennt. Die Menge des wieder erhaltenen Schwefelkohlenstoffs betrug 5 ccm. Die alkalische Lösung wurde nun in den Fraktionierkolben gebracht und durch den Tropftrichter Salzsäure zufließen gelassen. Nachdem darauf bis zum Überdestillieren erhitzt war, betrug die Menge des im abgekühlten U-Rohre angesammelten CS_2 0,8 ccm. Es war also nur ein ganz geringer Teil von Schwefelkohlenstoff erhalten worden. Darauf wurde nun folgendes versucht:

7,5 g Glykokoll wurden in 17,6 ccm 63,1 %iger Kalilauge gelöst und mit 6 ccm Schwefelkohlenstoff 2 Stunden in einem Pulverglas geschüttelt. Nachdem dasselbe so lange offen stehen gelassen worden war, bis der nicht in Reaktion getretene CS_2 verdunstet war, wurde die Lösung wie angegeben behandelt und destilliert. Nachdem dann noch einige Zeit Luft durch den Apparat durchgesaugt worden war, wurde der im U-Rohre sich befindende Schwefelkohlenstoff gemessen. Die Menge betrug 4,1 ccm. Durch die qualitative Untersuchung der in den Waschflaschen sich befindenden Natronlauge wurde das Vorhandensein von Schwefelwasserstoff nachgewiesen. Eine Wiederholung des Versuches ergab dieselben Resultate.

Es war also ein großer Teil des Schwefelkohlenstoffs abgespalten worden.

III. Abschnitt.

1. Isolierung von Glykokoll als Glykokolldithiokarbonsäuremonobenzylester aus einem Gemische von Glykokoll und Asparaginsäure.

Wie im vorhergehenden ausgeführt worden war, war die Dithiokarbaminoreaktion bei der Asparaginsäure und Glutaminsäure negativ verlaufen. Da aber durch diese Methode Glykokolldithiokarbonsäuremonobenzylester glatt erhalten worden war, so sollte untersucht werden, ob mit Hilfe der Dithiokarbaminoreaktion ein Nachweis des Glykokolls in einem Gemenge von

Glykokoll und Asparaginsäure

möglich war.

Zu diesem Zwecke wurden 1,5 g Glykokoll mit 2,7 g Asparaginsäure gemengt. Die Mengenverhältnisse der übrigen Komponenten wurden nur für Glykokoll berechnet, also

3,6 ccm 63,1 % Kaliumhydroxydlösung,
1,2 ccm Schwefelkohlenstoff,
2,3 ccm Benzylchlorid.

Die Ausführung des Versuches geschah genau so, wie früher beschrieben worden war.

Durch Zusatz von Salzsäure schied sich nach einiger Zeit eine Substanz ab, die abgesaugt und aus heißem Wasser umkristallisiert wurde.

Der Schmelzpunkt dieses Derivates lag bei 165°, war also derselbe, wie der des Glykokolldithiokarbonsäuremonobenzylesters.

Die Analyse ergab folgendes:

0,0816 g Subst.: 0,1488 g CO_2; 0,0334 g H_2O
0,1564 g Subst.: 6,4 ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4
0,2134 g Subst.: 0,4105 g $BaSO_4$

$C_{10}H_{11}NO_2S_2$:

Ber. C 49,79% H 4,56% N 5,80% S 26,55%
Gef. C 49,73% H 4,54% N 5,73% S 26,41%.

Dieser Versuch zeigt also, daß mit Hilfe der Dithiokarbaminoreaktion Glykokoll in einem Gemisch von Glykokoll und Asparaginsäure nachweisbar ist.

2. Isolierung von Glykokoll als Glykokolldithiokarbonsäuremonobenzylester aus einem Gemenge von Glykokoll und Glutaminsäure.

Die Mengenverhältnisse waren genau wie in Versuch 1 angegeben, nur wurden an Stelle von 2,7 g Asparaginsäure 2,7 g Glutaminsäure genommen. Auch jetzt schied sich wieder, nachdem zur alkalischen Lösung Salzsäure gegeben worden war, ein Derivat ab, das ebenso wie früher umkristallisiert wurde.

Der Schmelzpunkt war 165°.

Analyse:

0,1242 g Subst.: 0,2266 g CO_2; 0,0513 g H_2O
0,1232 g Subst.: 5,1 ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4
0,1924 g Subst.: 0,3714 g $BaSO_4$

$C_{10}H_{11}NO_2S_2$:

Ber. C 49,79%; H 4,56%; N 5,80%; S 26,55%
Gef. C 49,75%; H 4,58%; N 5,79%; S 26,50%.

Auch diese Analyse hatte ergeben, daß das Glykokollderivat rein erhalten worden war.

Es ist also möglich, mit Hilfe der Dithiokarbaminoreaktion Glykokoll in einem Gemische von Glykokoll und Asparaginsäure oder Glykokoll und Glutaminsäure nachzuweisen.

Ergebnisse.

1. Es ist durch Reindarstellung der sauren Benzylester bewiesen worden, daß Aminosäuren Schwefelkohlenstoff unter Bildung von Dithiokarbaminosäuren binden.

2. Rein dargestellt wurden die Dithiokarbonsäurebenzylester des Glykokolls, Alanins, Phenylglykokolls, der Phenylaminoessigsäure, des Sarkosins, Asparagins, Peptons.

3. Wegen der fast vollständigen Unlöslichkeit der Ester ist ein Mittel gegeben worden, aus Lösungen die angeführten Aminosäuren als saure Benzylester der Dithiokarbaminosäuren abzuscheiden.

4. Durch die Darstellung des Dithiokarbonsäurebenzylesters des Pepsinfibrinpeptons ist die Formel des Peptons von neuem bestätigt worden.

5. Es ist gezeigt worden, daß mit Hilfe der Dithiokarbaminomethode der Nachweis des Glykokolls in einem Gemische von Glykokoll und Asparaginsäure, sowie von Glykokoll und Glutaminsäure, möglich ist.

Lebenslauf.

Ich, Otto Weidenhaupt, evang.-luther. Konfession, wurde am 1. Januar 1881 als Sohn des Direktors der Horster Eisen- und Stahlwerke und Direktors der Dortmunder Union, Hubert Weidenhaupt, in Horst bei Steele an der Ruhr geboren. Den Elementarunterricht erhielt ich im elterlichen Hause, dann in der Volksschule. Hierauf besuchte ich die Gymnasien zu Essen, Soest, Höxter, erwarb mir das Zeugnis der Reife für Prima und bezog sodann behufs Studiums der Chemie, Physik und Geologie die Universität Leipzig. Am 22. November 1907 bestand ich in der Chemischen Abteilung des Physiologischen Instituts vorgenannter Universität das für Chemiker vorgeschriebene Verbandsexamen.